

粉煤灰水热合成沸石吸附剂及其除磷效果

何东升^{1,2}, 陈琲琲¹, 张可成^{1,3}, 唐远¹, 李智力¹, 秦芳¹, 池汝安¹

(1. 武汉工程大学资源与安全工程学院, 湖北 武汉 430073; 2. 湖北三峡实验室, 湖北 宜昌 443007; 3. 湖北省工程设计研究院有限公司, 湖北 武汉 430071)

摘要: 以粉煤灰为原料, 采用水热法合成了低成本的P型沸石吸附剂, 运用X射线衍射仪(XRD)、扫描电镜(SEM)和X射线能谱仪(EDAX)等手段对粉煤灰及合成沸石进行了系统表征, 并通过静态吸附实验, 探究了不同合成时间、碱液浓度及合成温度等条件得到的合成沸石对含磷废水中磷吸附效果的影响。结果表明, 水热合成过程中, 粉煤灰颗粒失去其原有形态, 并在产物中出现P型沸石、羟基方钠石或八面沸石的晶体, 且合成时间越长沸石晶体的结晶程度越好、表面也越粗糙。碱液浓度或合成温度越低, 越不利于沸石吸附剂的合成。在合成时间8 h、碱液浓度1 mol/L、合成温度120 °C的条件下, 合成沸石产品处理初始浓度为5 mg/L模拟废水, 其对磷的去除率可达30.1%。

关键词: 粉煤灰; 合成沸石; 除磷; 吸附; 废水处理

doi:10.12476/kczhly.202206060357

中图分类号: TD912 文献标志码: A 文章编号: 1000-6532(2025)04-0149-08

引用格式: 何东升, 陈琲琲, 张可成, 等. 粉煤灰水热合成沸石吸附剂及其除磷效果[J]. 矿产综合利用, 2025, 46(4): 149-156.

HE Dongsheng, CHEN Beibei, ZHANG Kecheng, et al. Removal of phosphate in waste water by hydrothermal synthesis zeolite from coal fly ash[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2025, 46(4): 149-156.

磷是构成生物体必不可少的元素, 但也是造成水体富营养化的主要因素之一。人们在生产和生活中使用着众多含磷产品, 这些含磷化合物随产生的生活和工业废水进入到江河湖泊, 造成水体污染, 破坏水体原有生态平衡^[1]。随着中国环境法规日趋完善, 人们的环保意识也在不断提高, 去除废水中的磷组分已迫在眉睫。目前除磷的方法有化学沉淀法、结晶法、生物法、离子交换法和吸附法^[2]。其中, 吸附法适用范围广, 经济适用性高, 操作简单, 对环境友好且能实现回收利用^[3-4], 因此吸附法被看作是最具潜力的除磷方法之一^[5]。开发更经济友好的除磷吸附剂, 达到更优

良的降磷程度, 是未来磷元素净化方面的研究方向^[6]。中国粉煤灰产生量大, 但整体利用率偏低^[7], 产生的粉煤灰若不加以处理, 还会对环境产生极大影响, 因此找到一种利用粉煤灰的有效途径极其迫切^[8]。随着人们环保意识的不断增强, 粉煤灰资源化利用越来越引起人们的重视, 其中, 粉煤灰在含磷废水处理中的应用也逐渐被报道, 但直接使用粉煤灰原粉处理含磷废水对磷的去除率不足7.0%^[9]。研究发现, 粉煤灰中的主体物质为SiO₂、Al₂O₃, 二者加起来约占80%^[10], 与沸石有着相类似的化学组成成分, 因此粉煤灰具有合成沸石的可能^[11]。

收稿日期: 2022-06-06

基金项目: 湖北省高等学校优秀中青年科技创新团队计划项目(T2021006); 湖北三峡实验室开放基金项目(SK211008); 武汉工程大学科学基金研究项目(K2021099)

作者简介: 何东升(1980-), 男, 博士, 教授, 研究方向为矿物加工工程。

通信作者: 唐远(1990-), 男, 副教授, 硕士生导师, 研究方向为矿物材料。

利用粉煤灰合成沸石的方法主要包括水热合成法、碱熔融法、盐热法、微波辐射法、晶种添加法等, 此外, 还有混碱气相法、痕量水体系固相法、逐步升温法、渗析—水热法等新方法^[12-17]。水热合成法几乎是所有合成方法的基础, 也是最普及的方法^[18-19], 因此本研究仍采用水热合成法。

以粉煤灰为研究对象, 探讨 P 型沸石合成过程中合成时间、碱液浓度及合成温度对沸石品质及其除磷能力的影响。采用 X 射线衍射 (XRD)、扫描电子显微镜 (SEM) 和 X 射线能谱仪 (EDAX) 等检测手段对粉煤灰及不同合成条件下合成产物的物相组成、颗粒形貌及表面元素含量进行了测定, 并通过静态吸附实验, 探究了合成沸石对模拟含磷废水中磷的吸附性能。为粉煤灰合成 P 型沸石用于含磷废水处理中的应用提供基础理论支撑, 也为粉煤灰的综合利用提供一个新途径。

1 材料与方法

1.1 粉煤灰样品性质分析

实验所用粉煤灰购自湖北某燃煤发电厂, 将所购样品充分混匀并自然晾干后, 选取粒度小于 0.075 mm 的颗粒为本研究试样。试样的化学成分分析结果见表 1。由表 1 可知, 该粉煤灰试样主要成分中 SiO_2 46.54%, Al_2O_3 34.88%, Fe_2O_3 6.77%, CaO 5.04%, 其他杂质 5.71%, Si/Al 为 1.18。

表 1 试样多元素分析结果 单位: %
Table 1 Results of elemental analysis of the samples

SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	K_2O	Others	Si/Al
46.54	34.88	6.77	5.04	0.60	0.46	5.71	1.18

1.2 实验室模拟含磷废水

研究所用不同浓度的模拟含磷废水均由预先配置的磷酸氢二钾储备液 (1 000 mg/L) 加一定体积的超纯水进行稀释配制而成。

1.3 实验仪器设备

DF-101S 型集热式恒温加热磁力搅拌器; BDP-5TJ 型基础应用型超纯水机; SHA-B 型水浴恒温振荡器; DHG-9240A 型电热鼓风干燥箱; PHSJ-4F 型 pH 计; ICS-1500 型离子色谱仪; UV752N 型紫外可见分光光度计; ICP-MS7700 型电感耦合等离子体质谱仪。

1.4 实验方案

1.4.1 粉煤灰合成沸石实验

选取适量粉煤灰与 0.5~4.0 mol/L 的 NaOH 溶液按固液比 1 g:5 mL 的比例加入到圆底烧瓶中混合均匀, 在合成温度 80~200 °C、合成时间 4~36 h 的条件下进行沸石合成。取出合成产品, 洗涤至 pH 值为 7 左右, 再将产品于 105 °C 烘干即可得粉煤灰合成沸石。

1.4.2 模拟含磷废水除磷实验

分别称取 2 g 粉煤灰和制备的合成沸石于 100 mL 锥形瓶中, 加入 40 mL 所配置的磷初始浓度为 5 mg/L 的模拟含磷废水, 于水浴恒温振荡器内, 在 180 r/min 振荡速度条件下恒温 (25 °C) 振荡 24 h。待反应结束后, 取上清液, 测定磷浓度并计算磷去除率。

1.4.3 粉煤灰及合成沸石表征

采用 XRD (D8 ADVANCE 型) 分析粉煤灰试样及合成沸石产品结晶成分, 借助 SEM (JSM-5510LV 型) 观察粉煤灰试样及合成产品的形貌, 利用 EDAX (FALCON8200 型) 分析试样及其合成沸石产品表面元素含量。

1.5 磷浓度及磷去除率计算

1.5.1 溶液中磷浓度计算方法

溶液中总磷浓度按式 (1) 进行:

$$C_p = \frac{A_s - A_b - b}{a} \quad (1)$$

式中: C_p 为溶液中总磷浓度 (以 P 元素计), mg/L; A_s 为溶液的吸光度; A_b 为空白实验的吸光度; a 为校准曲线的斜率; b 为校准曲线的截距。

1.5.2 溶液中磷去除率计算方法

溶液中总磷去除率按式 (2) 进行计算:

$$R = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \times 100\% \quad (2)$$

式中: R 为磷的去除率, %; C_0 为磷的初始浓度, mg/L; C_e 为磷的平衡浓度, mg/L。

2 结果与讨论

2.1 粉煤灰合成沸石能谱分析

研究采用 EDAX 能谱分析对粉煤灰沸石的表面微区进行了化学成分分析, 其结果见图 1 和 2。结果表明, 粉煤灰沸石的主要化学成分是硅、铝、铁、钙、镁等。

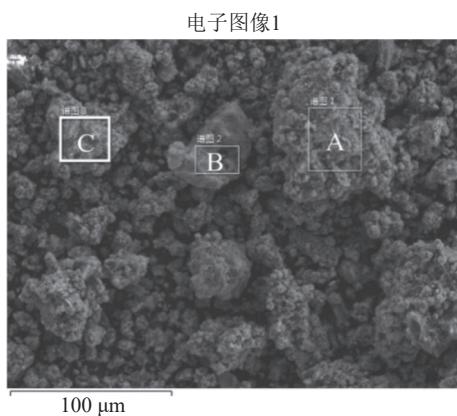


图1 粉煤灰合成沸石 EDAX 点扫
Fig.1 EDAX spot scan of synthesis zeolite from coal fly ash

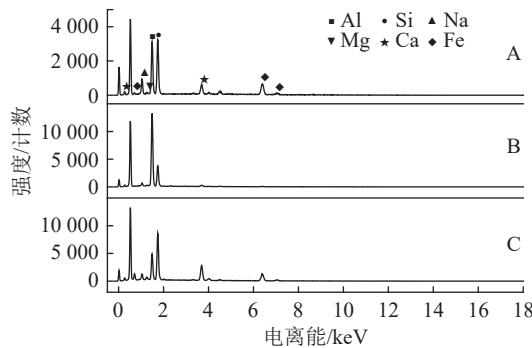


图2 粉煤灰合成沸石 EDS
Fig.2 EDS spectrum of synthesis zeolite from coal fly ash

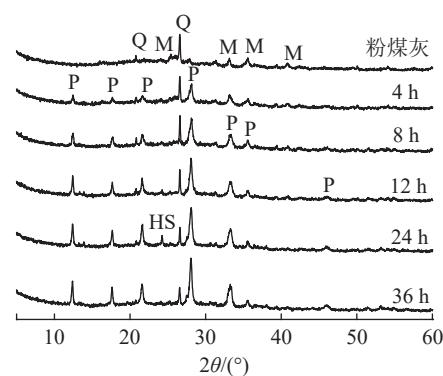
2.2 合成时间对合成沸石除磷效果的影响

改变合成时间, 在固液比 1:5, NaOH 溶液 2 mol/L, 温度 120 °C 时沸石合成。

2.2.1 合成时间对沸石品质的影响

由图3可知, 4 h 后产物检出 P型沸石衍射峰, 且随合成反应不断进行, P型沸石的衍射峰不断增强, 而石英的衍射峰逐渐减弱, 莫来石的衍射峰则逐渐消失。12 h 后, P型沸石衍射峰峰型尖锐且强度高, 说明合成时间越长, 产物中残留的石英和莫来石含量越少, 形成 P型沸石晶体数量越多, 晶型越好。当反应进行至 24 h 时, 产物中生成了少量羟基方钠石, 但在合成时间达到 36 h, 羟基方钠石的衍射峰又消失, P型沸石的衍射峰强度更大, 这说明合成时间的增加使产物中的沸石发生了转型。综上可知, 水热反应时间越长, 沸石晶体结晶度越高, 但时间过长会导致晶型转变或结晶度下降, 容易出现杂晶从而影响沸石质量^[20]。

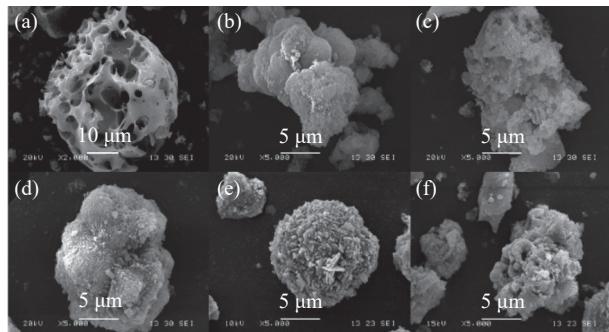
由图4可得, 粉煤灰颗粒结构松散, 呈球状。颗粒表面相对光滑且带有大小不一的孔隙结构。而各时间下的颗粒已不复原本形貌, 表面变



(Q: 石英, M: 莫来石, P: P型沸石, HS: 羟基方钠石)

图3 粉煤灰及各时间条件产物 XRD
Fig.3 Diffraction patterns of coal fly ash and materials at various time

得粗糙, 且形成或堆叠了板状和棒状晶体, 这些形态特征符合 P型沸石的颗粒形貌^[21]。从图中还能发现, 水热合成时间越长, 粉煤灰颗粒在碱性环境中不断被侵蚀、溶解, 导致合成产物颗粒表面的粗糙度越大。



(a: 粉煤灰; b: 4 h; c: 8 h; d: 12 h; e: 24 h; f: 36 h)
图4 粉煤灰及各时间产物 SEM

Fig.4 SEM photos of coal fly ash and materials at different time

2.2.2 合成时间对磷去除率的影响

由图5可知, 当合成时间低于 8 h 时, 随着时间的增加合成产物对磷的去除率增大, 超过 8 h 后, 磷去除率显著降低。有研究发现, 粉煤灰消失和中间体生长有利于粉煤灰沸石吸附固磷, 而 P型沸石及其他沸石的产生会消耗吸附磷的有效成分, 从而不利于合成沸石吸附除磷^[22]。结合图3, 在 8 h 内, 只有少量 P型沸石生成, 沸石晶核数量不多, 对合成产物吸附除磷的消极影响不大^[22], 而超过 8 h 以后, P型沸石晶核持续生长, 进而使合成沸石对磷的去除率显著下降。

2.3 碱液浓度对合成沸石除磷效果的影响

改变 NaOH 溶液浓度, 按照固液比 1 g:5 mL,

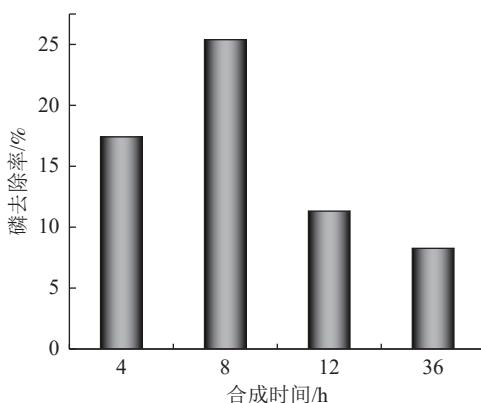


图 5 各合成时间产物磷去除率

Fig.5 Phosphorus removal ability of materials at each synthesis time

合成时间 8 h，在合成温度为 120 °C 的条件进行沸石合成。

2.3.1 碱液浓度对沸石品质的影响

由图 6 可知，在 1 mol/L NaOH 浓度以下合成产物中并没有出现新的衍射峰，表明没有任何晶形矿物产生。在碱液浓度为 2 mol/L 时合成产物中莫来石和部分石英的衍射峰已经消失，P 型沸石衍射峰出现，并且峰型尖锐、强度高，说明此浓度下产物生成了 P 型沸石晶体，其晶型良好。随着碱液浓度的进一步增大，在 4 mol/L 的浓度下，产物中除了 P 型沸石外还生成了羟基方钠石和八面沸石，说明碱液浓度的增大导致沸石晶型转变。Murayama 等^[23]研究结果表明碱液浓度超过 3 mol/L 的条件有利于羟基方钠石的生成。而李艳青^[22]的实验结果也显示在 4 mol/L 的浓度下产物生成了单一的羟基方钠石，这与本实验结果较一致。

由图 7 可知，随着碱液浓度的增大，粉煤灰

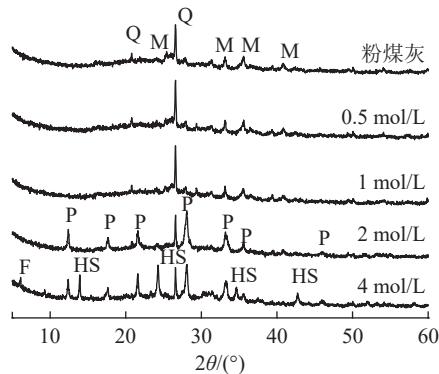
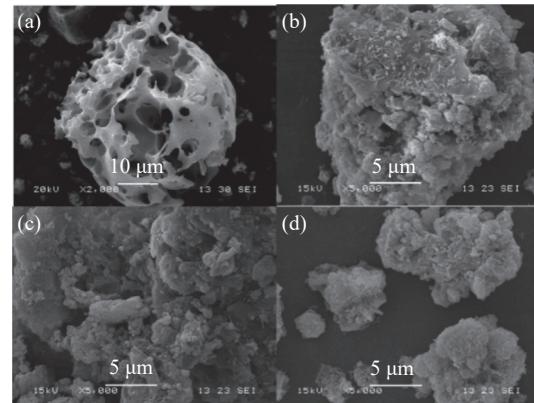


图 6 粉煤灰及各碱液浓度条件产物的 XRD

Fig.6 Diffraction patterns of coal fly ash and materials at various lye concentrations

颗粒已经失去原有的颗粒形态，合成产物颗粒的粗糙度不断变大，合成沸石的晶型也越明显，尤其是在 4 mol/L 浓度下，颗粒已经呈现出典型的 P 型沸石颗粒形貌，颗粒表面转变为板状或棒状的晶体，这也和 X 射线衍射图谱结果相一致。



a) : 粉煤灰; b): 1 mol/L; c): 2 mol/L; d): 4 mol/L

图 7 粉煤灰及各碱液浓度产物 SEM

Fig.7 SEM photos of coal fly ash and materials at various lye concentrations

2.3.2 碱液浓度对磷去除率的影响

碱液浓度对粉煤灰合成沸石除磷性能的影响趋势见图 8。显然碱液浓度的影响较为复杂，去除率的变化趋势起伏较大^[24]。在碱液浓度低于 1 mol/L 时，碱液浓度越大，合成产物的磷去除率越大。此时粉煤灰的溶解和中间体的形成有利于合成沸石吸附固磷，而当碱液浓度在 1~3 mol/L 时，由于 P 型沸石晶体的形成而让中间体过度消耗^[24]，使得磷去除率在该段随碱液浓度的增加而下降。碱液浓度超过 3 mol/L 后，合成沸石对磷的去除率又有所回升，这与此时生成的羟基方钠石结晶快

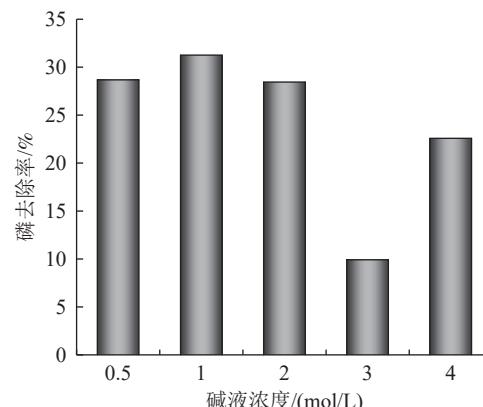


图 8 各碱液浓度下产物磷去除率

Fig.8 Phosphorus removal ability of materials at various lye concentrations

慢、晶体结构及其对应中间体形态、生成快慢都可能有联系, 粉煤灰的溶解快慢也可能是影响因素之一^[24]。该实验结果与李艳青^[24]研究碱液浓度对粉煤灰合成沸石吸附固磷能力影响的结果较为一致。

2.4 合成温度对合成沸石除磷效果的影响

改变水热合成温度, 按照固液比 1 g:5 mL, 合成时间 8 h, NaOH 溶液 1 mol/L 的合成条件进行沸石合成。

2.4.1 合成温度对沸石品质的影响

在 80、100 和 120 °C 的合成温度下, 产物中均没有出现新的衍射峰, 表明没有新的晶形矿物生成, 但石英和莫来石的衍射峰强度不断降低, 说明温度越高, 越有利于石英和莫来石在碱液中的溶解。温度越低, 晶体的生长速度越缓慢, 就越影响沸石分子筛的合成^[25], 升温可以加速沸石晶体形成, 但温度不能过高, 过高的合成温度会导致沸石晶体转型, 容易出现杂晶影响沸石质量 and 纯度^[26]。从图 9 中可以看到, 在 200 °C 的合成温度下, 石英的衍射峰强度明显降低, 产物中不仅生成大部分的 P 型沸石晶体, 而且出现少量羟基方钠石。

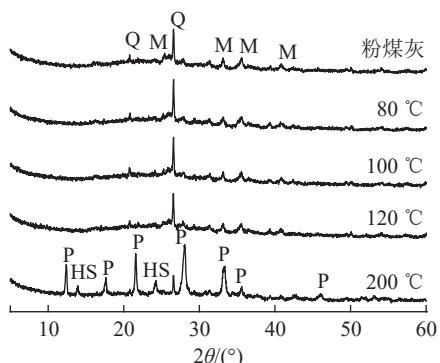
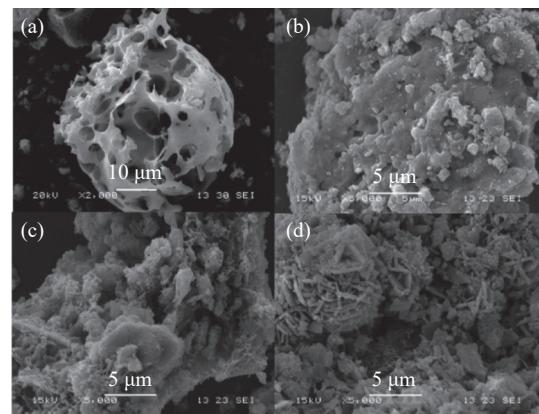


图 9 粉煤灰及各温度条件产物衍射

Fig.9 Diffraction patterns of coal fly ash and materials at different temperatures

从图 10 中能明显观察到, 在 80 °C 时, 产物颗粒表面仍较为平整, 结构密实, 只有少量孔洞产生, 大部分并未被碱液溶解而形成晶形突起或者凹陷形成孔洞。当温度增加到 120 °C 时, 颗粒虽然已经产生较多孔洞和微孔结构, 但结构杂乱无序, 未见其形成沸石形貌, 直到温度上升到 200 °C, 可以观察到, 此时产物颗粒已经完全呈现出沸石晶形, 板状晶体互相穿插、堆叠。付克明等^[27]探

究了晶化温度对 P 型沸石合成的影响, 结果表明, 晶化温度为 95 °C 的原料的沸石化率明显高于晶化温度为 85 °C 的原料。本实验的扫描电镜图进一步证明这一结果。



(a: 粉煤灰; b: 80 °C; c: 120 °C; d: 200 °C)

图 10 粉煤灰及各温度产物 SEM
Fig.10 SEM photos of coal fly ash and materials at different temperatures

2.4.2 合成温度对磷去除率的影响

不同温度下粉煤灰合成沸石对水中磷去除率的大小趋势见图 11。图 11 中显示, 粉煤灰合成沸石对磷的去除率随合成温度的升高而逐渐降低, 从 32.2% 降至 19.3%。分析其原因可能与粉煤灰的溶解、中间体的形态及形成快慢、沸石晶体的形成都有关。结合之前图 9 及图 10 结果, 在合成温度 120 °C 以前, 合成产物中并无沸石晶体形成, 在这一过程中, 粉煤灰不断溶解, 中间体不断生成, 并且产物颗粒的孔隙结构不断增加, 而孔隙结构越丰富, 磷酸根从产物中进出越容易, 中间体对磷的吸附固定速度小于磷酸根从孔洞中游离

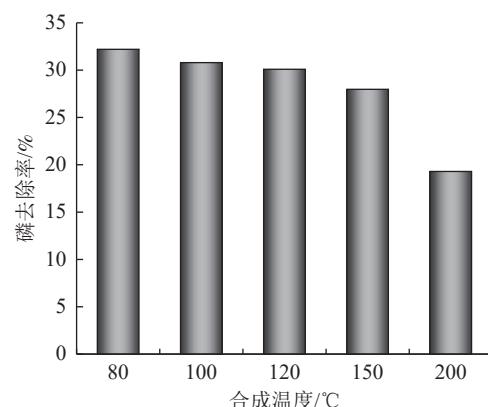


图 11 各合成温度下产物磷去除率
Fig.11 Phosphorus removal ability of materials at each synthesis temperature

的速度,因此合成产物对磷的去除率随温度的升高逐渐降低。温度超过120℃后,产物中形成的P型沸石和羟基方钠石晶核数量不断增多,沸石结晶速度大大提高,从而使得合成沸石对磷的去除率进一步降低。

3 结 论

(1) 采用XRD和SEM对粉煤灰及不同合成条件下合成产物的物相组成及颗粒形貌进行了测定。结果表明,经过水热合成后,粉煤灰中的石英、莫来石等会发生溶解,粉煤灰颗粒失去原有形态。合成产物中会生成P型沸石。合成时间越长,沸石晶体结晶度越高,沸石颗粒表面越粗糙;碱液浓度和合成温度越低,越不利于沸石分子筛的合成,增大碱液浓度和升温可以加速沸石晶体形成,使沸石晶核数量增加,但过长的合成时间,过高的碱液浓度和温度都会使沸石晶型转变,从而出现杂晶影响沸石品质。

(2) 水热合成条件对合成沸石吸附除磷能力的影响较为复杂,其影响机制取决于粉煤灰的溶解,中间体的形成、种类和生成速度以及沸石晶型、结晶速度等。

(3) 通过单因素实验研究确定了沸石吸附剂的较佳合成条件,即较佳合成时间、碱液浓度及合成温度依次是8 h、1 mol/L和120℃。在该条件下,以2 g制得的沸石吸附剂处理体积为40 mL,磷初始浓度为5 mg/L的模拟废水,获得的磷去除率达到30.1%。

(4) 本研究合成的粉煤灰沸石因未经改性,合成沸石孔隙中含有自由水,而且表面带有的负电荷不利于其对PO₄²⁻的吸附,均会影响粉煤灰合成沸石的吸附能力,导致除磷效果不理想,下一步研究方向可考虑将粉煤灰合成沸石进行改性处理。

参 考 文 献:

- [1] Dalu T, Wasserman R J, Magoro M L, et al. River nutrient water and sediment measurements inform on nutrient retention, with implications for eutrophication[J]. *Science of the Total Environment*, 2019, 684:296-302.
- [2] 武旭源, 郑晓英, 郝瑞霞, 等. 天然沸石结构对合成分子筛吸附脱氮性能影响[J]. 中国环境科学, 2021, 41(7):3193-3200.
- [3] 孙彤, 郝瑞霞, 武旭源, 等. 天然沸石合成A型分子筛的吸附与再生特性[J]. 中国环境科学, 2020, 40(7):2926-2933.
- [4] SUN T, HAO R X, WU X Y, et al. Adsorption and regeneration characteristics of type-A molecular sieve synthesized from natural zeolite[J]. *China Environmental Science*, 2020, 40(7):2926-2933.
- [5] 付有为. MAL改性沸石复合吸附剂处理含磷废水的研究[D]. 武汉:华中科技大学,2017.
- [6] FU Y W. Study on phosphate removal form aqueous by MAL modified zeolite composite adsorbent[D]. Wuhan: Huazhong University of Science and Technology, 2017.
- [7] 宋明铭. 高碳粉煤灰综合利用技术研究[J]. 矿产综合利用, 2021(3):93-98.
- [8] 丁佳栋, 陈迤岳, 陈晓飞, 等. 不同改性粉煤灰处理含磷废水效果比较研究[J]. 杭州师范大学学报(自然科学版), 2018, 17(3):264-268.
- [9] 肖永丰. 粉煤灰提取氧化铝方法研究[J]. 矿产综合利用, 2020(4):156-162.
- [10] XIAO Y F. Study on the methods of leaching alumina from fly ash[J]. *Multipurpose Utilization of Mineral Resources*, 2020(4):156-162.
- [11] 丁佳栋, 陈迤岳, 陈晓飞, 等. 不同改性粉煤灰处理含磷废水效果比较研究[J]. 杭州师范大学学报(自然科学版), 2018, 17(3):264-268.
- [12] DING J D, CHEN Y Y, CHEN X F, et al. Comparative study on the treatment of phosphorus-containing wastewater with different modified fly ash[J]. *Journal of Hangzhou Normal University(Natural Sciences Edition)*, 2018, 17(3):264-268.
- [13] 聂轶苗, 刘攀攀, 夏淼, 等. 粉煤灰在碱性条件下的反应行为研究进展[J]. 矿产综合利用, 2021(2):77-84.
- [14] NIE Y M, LIU P P, XIA M, et al. Research progress of fly ash reaction behavior in alkaline conditions[J]. *Multipurpose Utilization of Mineral Resources*, 2020(4):156-162.

- Utilization of Mineral Resources, 2021(2):77-84.
- [11] Tauanov Z, Azat S, Baibatyrova A. A mini-review on coal fly ash properties, utilization and synthesis of zeolites[J]. International Journal of Coal Preparation and Utilization, 2020: 1-23.
- [12] 闫玉兵. 改性粉煤灰对含磷废水的处理研究[J]. 矿产综合利用, 2020(5):34-44.
- YAN Y B. Research on modified fly ash treats for phosphorus wastewater[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2020(5):34-44.
- [13] Zhang K, Van Dyk L, He D, et al. Synthesis of zeolite from fly ash and its adsorption of phosphorus in wastewater[J]. *Green Processing and Synthesis*, 2021, 10(1):349-360.
- [14] 邹萍. 粉煤灰水热合成法制备 4A 型分子筛研究进展[J]. 矿产综合利用, 2020(3):33-39.
- ZOU P. Research development of 4A zeolite preparation from coal fly ash by hydrothermal synthesis method[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2020(3):33-39.
- [15] 孙延文, 王连勇, 杨湘澜, 等. 粉煤灰基沸石的制备及应用研究进展[J]. 硅酸盐通报, 2021, 40(1):123-132.
- SUN Y W, WANG L Y, YANG X L, et al. Research progress on synthesis and application of zeolite based on coal fly ash[J]. Bulletin of the Chinese Ceramic Society, 2021, 40(1):123-132.
- [16] 于成龙, 熊楠, 宋杰, 等. 近 20 年来中国利用粉煤灰合成分子筛研究进展[J]. 矿产综合利用, 2020(4):26-35.
- YU C L, XIONG N, SONG J, et al. Development of molecular sieves composition from fly ash in china in the last two decades[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2020(4):26-35.
- [17] 褚琳琳, 宋媛媛, 吕晓昊. 粉煤灰制备沸石的合成方法研究及环保应用[J]. 河北环境工程学院学报, 2021, 31(5):62-66+81.
- CHU L L, SONG Y Y, LYU X H. Synthesis and environmental application prospect of zeolite prepared from fly ash[J]. Journal of Hebei University of Environmental Engineering, 2021, 31(5):62-66+81.
- [18] Längauer D, Čablik V, Hredzák S, et al. preparation of synthetic zeolites from coal fly ash by hydrothermal synthesis[J]. *Materials*, 2021, 14(5):1267.
- [19] 白芸, 张发旺, 宋佩佩, 等. 基于水热法利用粉煤灰制备沸石的研究进展[J]. 云南化工, 2021, 48(8):33-37.
- BAI Y, ZHANG F W, SONG P P, et al. Research progress of preparing zeolite from fly ash based on hydrothermal method[J]. Yunnan Chemical Technology, 2021, 48(8):33-37.
- [20] Pengthamkeerati P, Satapanajaru T, Chularuengoksorn P. Chemical modification of coal fly ash for the removal of phosphate from aqueous solution[J]. *Fuel*, 2008, 87(12):2469-2476.
- [21] Chareonpanich M, Jullaphan O, Tang C. Bench-scale synthesis of zeolite A from subbituminous coal ashes with high crystalline silica content[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2011, 19(1):58-63.
- [22] 李艳青. 粉煤灰沸石合成条件优化及初步应用研究[D]. 上海: 上海交通大学, 2007.
- LI Y Q. Optimization and preliminary application of coal fly ash zeolite synthesis conditions[D]. Shanghai: Shanghai Jiaotong University, 2007.
- [23] Murayama N, Yamamoto H, Shibata J. Mechanism of zeolite synthesis from coal fly ash by alkali hydrothermal reaction[J]. *International Journal of mineral processing*, 2002, 64(1):1-17.
- [24] Ruen-ngam D, Rungsuk D, Apiratikul R, et al. Zeolite formation from coal fly ash and its adsorption potential[J]. *Journal of the Air & Waste Management Association*, 2009, 59(10):1140-1147.
- [25] 吴德意, 孔海南, 赵统刚, 等. 合成条件对粉煤灰合成沸石过程中沸石生成和品质的影响[J]. 无机材料学报, 2005(5):1153-1158.
- WU D Y, KONG H N, ZHAO T G, et al. Effects of synthesis conditions on the formation and quality of zeolite during the hydrothermal zeolitization processes of fly ash[J]. *Journal of Inorganic Materials*, 2005(5):1153-1158.
- [26] 郭畅, 邓慧, 何晓蕾. 粉煤灰沸石合成转化的研究[J]. 粉煤灰综合利用, 2012(5):53-56.
- GUO C, DENG H, HE X L. Study on synthesis and conversion of zeolite from fly ash[J]. *Fly Ash Comprehensive Utilization*, 2012(5):53-56.
- [27] 付克明, 路迈西, 朱虹. 粉煤灰合成 P 型沸石研究[J]. 煤炭工程, 2007(2):85-87.
- FU K M, LU M X, ZHU H. Research on synthesis P type zeolite with fly ash[J]. *Coal Engineering*, 2007(2):85-87.

Removal of Phosphate in Waste Water by Hydrothermal Synthesis Zeolite from Coal Fly Ash

HE Dongsheng^{1,2}, CHEN Beibei¹, ZHANG Kecheng^{1,3}, TANG Yuan¹, LI Zhili¹, QIN Fang¹, CHI Ru'an¹

(1.School of Resources and Safety Engineering, Wuhan Institute of Technology, Wuhan, Hubei 430073, China; 2.Hubei Three Gorges Laboratory, Yichang, Hubei 443007, China; 3.Hubei Engineering Design & Research Institute Co., Ltd., Wuhan, Hubei 430071, China)

Abstract: In this paper, the coal fly ash was used as the main raw material, and the low-cost P-type zeolite adsorbent was synthesized through the hydrothermal process. The coal fly ash and synthetic zeolite were systematically characterized by means of X-ray diffraction (XRD), scanning electronic microscope (SEM), and energy-dispersive X-ray analysis (EDAX). The effects of synthetic zeolites obtained at different conditions such as synthesis time, alkali concentration, and temperature on the phosphorus content of simulated phosphorus-containing wastewater was investigated through single-factor static adsorption experiments. The results show that during hydrothermal synthesis, the coal fly ash particles will lose their original form, and P-type zeolite, hydroxy-sodalite or faujasite crystals will be found in the synthesis products. The longer the synthesis time is, the better the crystallinity of the zeolite crystal and the rougher the surface are. The lower the alkali concentration or the synthesis temperature are, the more unfavorable for the synthesis of zeolite adsorbent is. At the conditions of synthesis time of 8 hours, alkali concentration of 1 mol/L, and synthesis temperature of 120 °C, the synthetic zeolite product was treated with an initial concentration of 5 mg/L simulated wastewater, and its removal rate of phosphorus could reached 30.1%.

Keywords: coal fly ash; synthetic zeolite; phosphorus removal; adsorption; wastewater treatment

(上接第 113 页)

Effect of Ultrasonic Treatment on the Floatability of Chalcopyrite with Different Degrees of Oxidation

QI Zhiwei¹, YAO Jin¹, YIN Wanzhong^{1,2}, SUN Wenju¹

(1.School of Resources and Civil Engineering, Northeastern University, Shenyang, Liaoning 110819, China;

2.Zijin School of Geology and Mining, Fuzhou University, Longyan, Fuzhou 364299, China)

Abstract: Chalcopyrite is prone to surface oxidation during storage, which changes the surface properties and floatability of chalcopyrite, affects the subsequent flotation behavior and the adsorption of reagents on the surface of chalcopyrite. In view of the problem of poor flotation recovery of chalcopyrite due to oxidation, chalcopyrite was used as the research object, and chalcopyrite with different degrees of oxidation was prepared to investigate the effect of ultrasonic treatment on the surface properties and floatability of chalcopyrite with different degrees of oxidation. The results of single mineral flotation tests show that ultrasonic treatment in the xanthate system, the flotation recovery of chalcopyrite increased, the floatability improved, and the recovery rate of chalcopyrite by 23.26 percentage points. The effects of ultrasonic treatment on the wettability and surface roughness of oxidized chalcopyrite surfaces were analyzed using atomic force microscopy(AFM), scanning electron microscopy (SEM), and contact angle test. This provides a guiding idea for improving the flotation recovery of chalcopyrite.

Keywords: mineral processing engineering; chalcopyrite; ultrasonic treatment; oxidation; flotation